This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

013141067
WPI Acc No: 2000-312939/ 200027
XRAM Acc No: C00-094329

Manufacture of carbon nano tube, involves contacting carbon vapor with non-magnetic transition metal chosen from ruthenium, rhodium, palladium or platinum

Patent Assignee: SHOWA DENKO KK (SHOW)
Inventor: SAITO Y

Number of Countries: 002 Number of Patents: 002
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
JP 2000095509	A	20000404	JP 99205447	A	19990719	200027	B
US 6455021	B1	20020924	US 99136024	A	19990525	200266	
			US 99357569	A	19990720		

Priority Applications (No Type Date): JP 98221016 A 19980721
Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2000095509	A		9	C01B-031/02	
US 6455021	B1			D01F-009/12	Provisional application US 99136024

Abstract (Basic): JP 2000095509 A

NOVELTY - Carbon vapor is contacted with non-magnetic transition metal comprising two elements chosen from ruthenium, rhodium, palladium or platinum. Carbon nano tube is then grown.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for catalyst used for manufacture of carbon nano tube which contains non-magnetic transition metal.

USE - For manufacturing carbon nano tubes used in industries.

ADVANTAGE - The yield is improved. The pressure in the reactor is controlled. The magnetic characteristics of the carbon nano tube are maintained. Winding of nano tube in the shape of a coil is prevented.

Dwg.0/6

Title Terms: MANUFACTURE; CARBON; NANO; TUBE; CONTACT; CARBON; VAPOUR; NON; MAGNETIC; TRANSITION; METAL; CHOICE; RUTHENIUM; RHODIUM; PALLADIUM; PLATINUM
Derwent Class: E36; F01; L02
International Patent Class (Main): C01B-031/02; D01F-009/12
International Patent Class (Additional): B01J-023/40; B01J-023/44; B01J-023/46; D01F-009/127
File Segment: CPI
Manual Codes (CPI/A-N): E31-N03; F01-D09A; L02-A02B; L02-H04

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報（A）　(11)特許出願公開番号
特開2000－95509
（P2000－95509A）
(43)公開日　平成12年4月4日(2000.4.4)

(51)Int.Cl.'		識別記号	FI			テーマコード'(参考)
C01B	31/02	101	C01B	31/02	101F	
B01J	23/40		B01J	23/40	M	
	23/44			23/44	M	
	23/46	301		23/46	301M	
		311			311M	

審査請求　未請求　請求項の数10　ＯＬ　（全９頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平11－205447

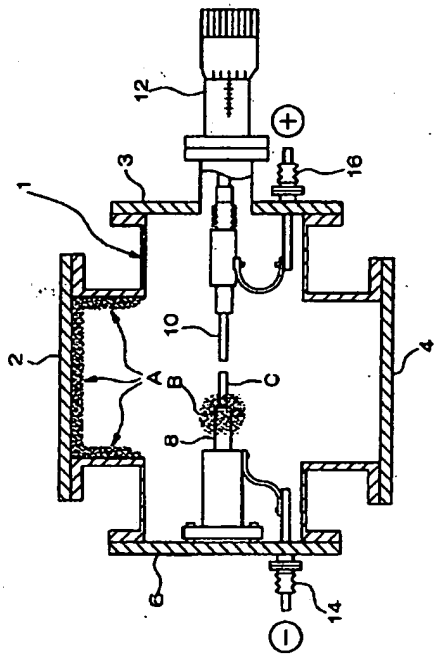
(22)出願日　平成11年７月19日(1999.7.19)

(31)優先権主張番号　特願平10－221016
(32)優先日　平成10年７月21日(1998.7.21)
(33)優先権主張国　日本（ＪＰ）

(71)出願人　000002004
昭和電工株式会社
東京都港区芝大門１丁目13番９号
(72)発明者　齋藤　弥八
三重県津市上浜町1515　三重大学　工学部
電気電子工学科内
(74)代理人　100064908
弁理士　志賀　正武　（外８名）

(54)【発明の名称】　カーボンナノチューブの製造方法および製造用触媒

(57)【要約】
【課題】　直線状の単層カーボンナノチューブを効率よく製造する。
【解決手段】　本発明の方法では、炭素蒸気と、ルテニウム、ロジウム、パラジウムおよび白金のうち少なくとも２種を含む非磁性遷移金属とを接触させて、カーボンナノチューブを気相成長させる。例えば、炭素及び前記非磁性遷移金属を含有する棒状の陽極１０の先端と、棒状の陰極８の先端とを対向させ、これらの間でアーク放電を行うことにより、炭素蒸気と非磁性遷移金属元素の微粒子を発生させ、陰極８の基端部にカーボンナノチューブを析出させる。アーク放電は、不活性ガスあるいは、水素ガスを含んだ不活性ガスが５０～１５００Ｔｏｒｒの圧力で満たされた反応容器１内で行う。



【特許請求の範囲】
【請求項1】 炭素蒸気と、ルテニウム、ロジウム、パラジウムおよび白金のうち少なくとも2種を含む非磁性遷移金属とを接触させて、カーボンナノチューブを成長させる工程を具備することを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。
【請求項2】 炭素蒸気と、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、および白金のうち少なくとも2種を含む非磁性遷移金属の微粒子とを発生させる工程と、前記炭素蒸気と前記非磁性遷移金属の微粒子とを接触させてカーボンナノチューブを成長させる工程とを具備することを特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。
【請求項3】 前記非磁性遷移金属が、ルテニウムとロジウムの二元混合物、ルテニウムとパラジウムの二元混合物、ルテニウムと白金の二元混合物、ロジウムとパラジウムの二元混合物、ロジウムと白金の二元混合物、およびパラジウムと白金の二元混合物のうちから選ばれた1種であることを特徴とする請求項1または2記載のカーボンナノチューブの製造方法。
【請求項4】 前記炭素蒸気と前記非磁性遷移金属の微粒子とを発生させる方法がアーク放電であることを特徴とする請求項2記載のカーボンナノチューブの製造方法。
【請求項5】 前記アーク放電を、不活性ガスを含む50～1500Torrの圧力の反応容器内で行うことを特徴とする請求項4記載のカーボンナノチューブの製造方法。
【請求項6】 前記アーク放電を、水素ガスと不活性ガスを含む50～1500Torrの圧力の反応容器内で行うことを特徴とする請求項4記載のカーボンナノチューブの製造方法。
【請求項7】 前記アーク放電に、炭素と、ルテニウム、ロジウム、パラジウムおよび白金のうち少なくとも2種を含む非磁性遷移金属とを含有する電極を用いる請求項4～6のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。
【請求項8】 不活性ガスを含む50～1500Torrの圧力の反応容器内で、前記炭素蒸気と、前記非磁性遷移金属の微粒子とを接触させることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。
【請求項9】 前記非磁性遷移金属が、ロジウムとパラジウムの二元混合物、ロジウムと白金の二元混合物、およびパラジウムと白金の二元混合物のうちから選ばれた1種であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載のカーボンナノチューブの製造方法。
【請求項10】 ルテニウム、ロジウム、パラジウムおよび白金のうち少なくとも2種を含む非磁性遷移金属の微粉末を含むことを特徴とするカーボンナノチューブの製造用触媒。

【発明の詳細な説明】
【0001】
【発明の属する技術分野】本発明は、カーボンナノチューブの製造に関するものであり、特に、単層カーボンナノチューブを製造する方法および触媒に関する。
【0002】
【従来の技術】近年、カーボンナノチューブは、その機械的強度のみでなく、電界放出機能や、水素吸蔵機能が産業上注目され、さらに磁気機能にも目が向けられ始めている。この種のカーボンナノチューブは、特開平05-146592号公報に記載の「グラファイトウィスカー」、特開昭61-136992号公報に記載の「フィラメンタスカーボン」あるいは「グラファイトファイバー」、特開平06-345413号公報に記載の「極細炭素チューブ」、特開平08-121207号公報に記載の「カーボンチューブ」、特開平02-503334号に記載の「カーボンフィブリル」、学会誌「炭素」(174巻、215頁、1996年)に記載の「カーボンマイクロチューブ」または「カーボンナノファイバー」などとも呼ばれている。
【0003】カーボンナノチューブの製造方法としては、様々なものが開発されているが、特開平06-280116号公報などに開示されているように、多くの方法では、いわゆる多層カーボンナノチューブのみが生成する。多層カーボンナノチューブとは、グラファイト膜の円筒が多数入れ子状に重なった炭素繊維である。
【0004】
【発明が解決しようとする課題】しかし、上述の電界放出機能、水素吸蔵機能、磁気機能などを効率よく応用するためにはカーボンナノチューブの構造の単純化が必要であるため、チューブを形成するグラファイト膜が一層である、いわゆる単層カーボンナノチューブを工業的かつ大量に提供することが不可欠となっている。
【0005】単層カーボンナノチューブは、1998年版「Science」誌；280巻；1254頁に記載の「フラーレンパイプ」、特開平08-91816号に記載の「カーボンシングルチューブ」などとも呼ばれている。
【0006】カーボンナノチューブは、例えば炭素電極を用いてアーク放電させ、炭素蒸気中から電極上にカーボンナノチューブを析出させる気相成長法によって製造することができるが、このとき、金属触媒を用い、圧力、雰囲気ガス、原料などの条件を制御することによって、単層カーボンナノチューブが得られることが知られている。
【0007】例えば、特開平07-197325号公報および特開平09-188509号公報には、金属触媒として、鉄、コバルト、またはニッケルを用いた単層カーボンナノチューブ製造方法が提案されている。また、1996年版Science誌；273巻；483頁には、コバルトまたはニッケル系の金属触媒を用いたレーザーア

ブレーションによる気相法が報告されている。

【0008】しかし、これらの製造方法では、コイル状（螺旋状）に巻かれた単層カーボンナノチューブ（カーボンマイクロコイルという）が生じ、直線状の単層カーボンナノチューブは得られず、製品用途が特殊な分野に限られてしまうという欠点があった。また、単層カーボンナノチューブは、その直径の分布が小さい程、良好な特性が得られると考えられているが、従来の方法では、生成する単層カーボンナノチューブの直径分布が広く、その機能が安定しない欠点も有していた。

【0009】本発明は、前記事情に鑑みてなされたもので、まっすぐな単層カーボンナノチューブを効率よく製造することを課題としている。また、本発明は、直径が小さくてその分布が狭い単層カーボンナノチューブを得ることも課題としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を達成するため、本発明の製造方法は、炭素蒸気と、ルテニウム、ロジウム、パラジウムおよび白金のうち少なくとも２種を含む非磁性遷移金属とを接触させて、カーボンナノチューブを気相成長させる工程を具備することを特徴としている。また、本発明のカーボンナノチューブ製造用触媒は、ルテニウム、ロジウム、パラジウムおよび白金のうち少なくとも２種を含む非磁性遷移金属の微粉末を含むことを特徴としている。

【0011】炭素及び前記非磁性遷移金属を含有する電極を用いてアーク放電を行うことにより、炭素蒸気と非磁性遷移金属元素の微粒子を発生させてもよい。アーク放電は、不活性ガスあるいは水素ガスを含んだ不活性ガスが５０～１５００Ｔｏｒｒの圧力で満たされた反応容器内で行ってもよい。

【0012】炭素及び非磁性遷移金属を含有する棒状の陽極の先端と、棒状の陰極の先端とを対向させ、これらの間でアーク放電を行うことにより、炭素蒸気と非磁性遷移金属元素の微粒子を発生させ、前記陰極の先端を除く基端部にカーボンナノチューブを析出させてもよい。

【0013】非磁性遷移金属として、ルテニウムとロジウムの二元混合物、ルテニウムとパラジウムの二元混合物、ルテニウムと白金の二元混合物、ロジウムとパラジウムの二元混合物、ロジウムと白金の二元混合物、およびパラジウムと白金の二元混合物のうちいずれかを使用してもよい。

【0014】アーク放電の際に使用するカーボンナノチューブ製造用電極は、炭素と、ルテニウム、ロジウム、パラジウムおよび白金のうち少なくとも２種を含む非磁性遷移金属を含むものであり、前述した二元混合物を使用してもよい。非磁性遷移金属と炭素との重量比は２：１～１０：１であってもよい。

【0015】本発明の方法により得られるカーボンナノチューブ含有物は、前記非磁性遷移金属の微粒子と、この微粒子の表面から延びる多数の直線状の単層カーボンナノチューブとを含むものである。非磁性遷移金属の微粒子の平均粒径は１０～２０ｎｍであり、この微粒子の表面から平均直径１～１．２８ｎｍの単層カーボンナノチューブが延びていてもよい。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明のカーボンナノチューブ製造方法の実施態様を詳細に説明する。本発明のカーボンナノチューブ製造用電極（陽極）は、炭素及び非磁性遷移金属を含有するものであり、例えば、触媒となる非磁性遷移金属をグラファイト棒に埋め込んで作製することができる。具体的には、例えばグラファイト棒の表面に適当な大きさの孔を設け、ここに粉末状などの非磁性遷移金属を埋め込む。非磁性遷移金属の平均粒径などは特に限定されない。

【0017】粉末状などの非磁性遷移金属を直接グラファイト棒の中心に埋め込む代わりに、グラファイト粉末（炭素粉末）と粉末状の非磁性遷移金属とを混合した混合物を用いて、電極を成形することも可能である。この場合、グラファイト棒に埋め込む手間が不要となり、製造効率を高めることができる。グラファイト粉末に対する非磁性遷移金属の混合割合は特に限定することはないが、非磁性遷移金属元素：グラファイト粉末の重量比を２：１～１０：１とすると好ましい。

【0018】非磁性遷移金属としては、ルテニウム（Ｒｕ）、ロジウム（Ｒｈ）、パラジウム（Ｐｄ）、および白金（Ｐｔ）から選択される２種以上を含むものが用いられる。

【0019】非磁性遷移金属として、ルテニウムとロジウムの二元混合物、ルテニウムとパラジウムの二元混合物、ルテニウムと白金の二元混合物、ロジウムとパラジウムの二元混合物、ロジウムと白金の二元混合物、およびパラジウムと白金の二元混合物のうちから選ばれた１種を用いるとより好ましく、その場合には、単層カーボンナノチューブの収率を向上することができる。二元混合物の混合比率は適宜調整されるが、少なくとも一方が１重量％以上、好ましくは１０重量％以上含まれるようにすると、二元混合物を用いた効果が十分に発揮される。

【0020】一方、陰極となる炭素電極としては、好ましくは高純度のグラファイト棒を用いる。ついで、これらの陽極と陰極を、反応容器内に設置する。

【0021】この反応容器内は、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガスで置換し、圧力を５０～１５００Ｔｏｒｒに調整することが好ましい。不活性ガスに水素ガスを混合してもよい。水素ガスを用いる場合、その割合は、不活性ガスに対して１０～５０容量％程度とされる。水素ガスを用いることによって成長速度が増加するという効果が得られる。

【0022】次に、陽極と陰極との間に、好ましくは直

流のアーク放電を発生させ、高温状態にする。これにより、陽極の先端が蒸発して、炭素蒸気と非磁性遷移金属の噴霧状微粒子が発生する。反応（アーク放電）中、陽極は蒸発して消費されていくので、陽極と陰極間のギャップが常に一定であるように、例えば1～2mm程度になるように操作し、できるだけ安定なアーク放電を維持するようにすることが望ましい。

【0023】アーク放電による陽極の蒸発によって雰囲気ガス中に存在する金属元素の形態は定かではないが、蒸気あるいは溶融液の非常に小さい粒子状であると推測される。本明細書においては、これらをまとめて噴霧状微粒子とよぶ。そして、陰極表面に到達した炭素蒸気と非磁性遷移金属元素の噴霧状微粒子は、凝集して析出し、堆積する。

【0024】通常のアーク放電では、陰極先端に多くの堆積物が得られるが、本発明においては、陰極の付け根付近の外周面に、多くの単層カーボンナノチューブが堆積する。この結果、陰極の底部付近の表面上に単層カーボンナノチューブを高濃度に含んだ堆積物（カーボンナノチューブ含有物）が得られ、高収率で単層カーボンナノチューブを製造することができる。

【0025】本発明における単層カーボンナノチューブの析出、成長の原理は定かではなく、現在解明中であるが、現時点では、以下のような作用によるのではないかと仮定している。

【0026】すなわち、単層カーボンナノチューブの多くが陰極の底部に堆積することから、陽極から発生した炭素蒸気と非磁性遷移金属元素の噴霧状微粒子は、雰囲気ガス中に長く存在すると考えられる。そして、この雰囲気中で、前記噴霧状微粒子と炭素蒸気とが溶け合い、非磁性遷移金属と炭素との合金を含む噴霧状微粒子となる（炭素と金属とが合金を形成することは周知である）。

【0027】アーク放電域の温度は、500～1200℃（中心は800～900℃）の範囲にあるといわれており、実際には未だ定かではないが、陰極先端が最も温度が高く、陰極底部は低くなっている。したがって、反応容器内の陰極底部の表面と、陰極周囲の外界との間には、陰極底部の表面から外界に向かって温度が高くなる温度勾配が存在している。

【0028】このような温度勾配が存在しているところに、前記合金からなる噴霧状微粒子が低温の陰極底部の表面に達し、この表面上で冷却される瞬間に、過飽和になった炭素が急速に円筒状に析出するとともに、非磁性遷移金属元素の作用によって、前記温度勾配に沿って、前記微粒子が陰極底部の表面から外界に向かって、まっすぐに成長すると考えられる。

【0029】反応（アーク放電）中の反応容器内の圧力によって、単層カーボンナノチューブの直径とその分布を制御することができる。圧力が低い方が直径を小さくすることができるが、その分、直径の分布が若干広くなる。例えば直径の平均値1．0nmに対して分布幅は0．3nm程度になる。一方、圧力を高くすると直径はやや大きくなるが、分布幅が極めて狭くなる。例えば直径の平均値1．28nmに対して、標準偏差は0．07nm程度になる。圧力が高すぎたり、低すぎたりすると、単層カーボンナノチューブの収率が低下する傾向があるので、好ましくは500～1000Torr、さらに好ましくは600Torrとされる。

【0030】このようにして得られた堆積物（単層カーボンナノチューブ）の特性は、走査電子顕微鏡（SEM）、透過電子顕微鏡（TEM）、ラマン散乱スペクトル、X線回折などによって、以下の文献に記載された既存の方法によって測定することができる。Chem.Phys.Lett.220,186(1994)；J.Phys.Soc.Jpn.63巻 (1994)p2252；Science,275巻(1997)p187。

【0031】図1は、このようにして得られた単層カーボンナノチューブのTEMによる顕微鏡写真の一例を示したもので、写真中の黒い部分が非磁性遷移金属の微粒子であり、この微粒子から延びる多数のひも状のものが単層カーボンナノチューブである。本明細書では、これらをまとめてカーボンナノチューブ含有物と呼ぶ。

【0032】本発明の製造方法によって得られる単層カーボンナノチューブは、長さ10μm程度、直径1．0～1．28nmのまっすぐにのびたパイプ状になる。また、陰極底部に堆積した堆積物に含まれる全炭素中の単層カーボンナノチューブは、条件を調節することによって、20～30重量%、場合によっては50重量%以上の高濃度で得ることができる。前記堆積物中の単層カーボンナノチューブ以外の炭素の残りはアモルファスカーボンである。

【0033】単層カーボンナノチューブ中に共存している非磁性遷移金属元素の平均粒径は10～20nm程度である。非磁性遷移金属元素は磁性を持たないので、その共存により、単層カーボンナノチューブの磁性特性が失われることがない。

【0034】炭素蒸気と非磁性遷移金属元素の噴霧状微粒子の発生手段は、所定の条件で炭素蒸気と非磁性遷移金属元素の噴霧状微粒子を発生させることができさえすればよく、アーク放電には限定されず、その他に、炭素と非磁性遷移金属の混合物をレーザーアブレーションする方法や、有機遷移金属化合物のガスとキャリアーガスとの混合ガスを外部加熱して蒸気を発生させる方法などを用いることができる。

【0035】このように、本発明の製造方法においては、触媒として非磁性遷移金属元素を用いることによって、コイル状に巻くことなく、まっすぐに成長した単層カーボンナノチューブを高収率で得ることができる。このようにして得られた単層カーボンナノチューブは、その直径が小さく、かつその分布が狭く、特性に優れたも

のである。また、反応容器内の圧力を制御することによって単層カーボンナノチューブの直径や分布を調節することができる。

【0036】さらに、非磁性遷移金属元素は磁性を持たないので、単層カーボンナノチューブの磁性特性が失われることがなく、製品特性に影響しない。このため、カーボンナノチューブ含有物、または、カーボンナノチューブ単体として、様々な用途に用いることができる。

【0037】

【実施例】以下、本発明の実施例を詳しく説明する。

[実施例1]直径6mm、長さ50mmのグラファイト棒に、先端から中心軸に沿って直径3．2mm、深さ30mmの孔を設け、この孔に非磁性遷移金属元素とグラファイト粉末との混合粉末を詰め込み、カーボンナノチューブ製造用電極（陽極）を作製した。非磁性遷移金属はロジウムと白金の二元混合物であり、混合粉末中のロジウム（Rh）：白金（Pt）：グラファイト（C）の重量比率は、5：5：2とした。また、非磁性遷移金属の重量は陽極全体に対して50重量%とした。

【0038】一方、99．998%純度のグラファイトからなる、直径13mm、長さ30mmの陰極を作製した。

【0039】これらの電極を、図6に示すような装置にセットした。符号1は反応容器（真空チャンバー）であり、上部フランジ2、下部フランジ4、前部フランジ3、後部フランジ6が取り付けられている。反応容器1の内部には、陰極8およびカーボンナノチューブ製造用電極（陽極）10が対向配置され、陽極10は進退機構12により陰極8（陰極堆積物Cが成長したときはその先端）からの離間量が一定に保たれるようになっている。陰極8は陰極端子14に接続され、陽極10は陽極端子16に接続され、これら端子14，16は図示しない直流電源に接続されている。

【0040】反応容器1内を純度99．9%のヘリウムガスで置換し、直流アーク放電を行った。反応容器1中の圧力と電流は、600Torrと70A、50Torrと100Aの2条件とした。反応中は、陽極と陰極間のギャップが常に1～2mmになるように操作した。1～2分後に、炭素を主成分として含む堆積物が生成した。

【0041】反応容器内壁に付着した煤（チャンバー煤A）、陰極先端に堆積した円筒状固着物C、および、陰極の周りに堆積したゴム状の煤（陰極煤B）の3種類の堆積物を採取し、それぞれについて、TEM、ラマン散乱スペクトル、およびX線回折によって特性を評価した。

【0042】TEMは、フィリップス社製「CM120」を用いて120kVの条件とした。サンプルは、煤あるいは固着物を乳鉢ですりつぶし、これをエタノール中に超音波分散させ、その懸濁液を多孔質カーボングリッドの上に滴下した後に乾燥したものを用いた。

【0043】ラマン散乱スペクトルは、Ar－イオンレーザ（488nm）を用い、室温でバックスキャタリングジオメトリー（後方散乱型）により測定した。X線回折は、Cu Kα源を用いた粉末X線回折（XRD）を行った。

【0044】この結果、いずれも単層カーボンナノチューブの多くは陰極煤中に含まれ、TEMの観察とラマン散乱スペクトルの強度測定から、陰極煤中の全炭素量の50重量%以上が単層カーボンナノチューブであることが確認できた。

【0045】一方、円筒状固着物には単層カーボンナノチューブは全く存在しなかった。また、チャンバー煤中には痕跡量程度の単層カーボンナノチューブが存在する程度であった。

【0046】図1は、圧力が600Torrの場合に得られた陰極煤のTEMの顕微鏡写真であって、非磁性遷移金属の微粒子と、この微粒子の表面から延びる多数の直線状の単層カーボンナノチューブとを含むカーボンナノチューブ含有物が得られていることがわかる。このカーボンナノチューブ含有物から単層カーボンナノチューブを単離して使用してもよいし、このカーボンナノチューブ含有物をそのまま使用してもよい。

【0047】図2は、圧力が600Torrの場合に得られた陰極煤のラマン散乱スペクトルを示し、1580cm-1のメインピークが単層カーボンナノチューブに相当し、1340cm-1の小さいピークはアモルファスカーボンを示している。

【0048】TEMの顕微鏡写真と、ラマン散乱スペクトルにおける単層カーボンナノチューブとアモルファスカーボンの分布については、反応容器内の圧力が600Torrおよび50Torrのいずれの場合にも、ほぼ同様であった。

【0049】一方、図3および図4はラマン散乱から求めた単層カーボンナノチューブの直径の分布を示したもので、図3は圧力が600Torrの場合、図4は圧力が50Torrの場合である。これらのグラフから、雰囲気ガスの圧力を制御することによって、単層カーボンナノチューブの直径とその分布を制御することができることが明らかである。

【0050】また、図5は、圧力が600Torrの場合に得られた単層カーボンナノチューブの直径の分布を示したラマン散乱スペクトルである。167cm-1のメインピークは直径1．33nmに対応し、185cm-1の肩ピークは直径1．21nmに対応している。測定は、J.Phys.Soc.Jpn.63巻，(1994)p2252、Science,275巻(1997)p187に記載されている方法に従った。

【0051】[実施例2～7]表1に示したように、非磁性遷移金属元素の種類と、混合粉末中の非磁性遷移金属元素とグラファイトとの重量比率、反応容器内の圧力

を変更した以外は、実施例1と同様の条件で単層カーボンナノチューブを製造した。

【0052】この結果、いずれにおいてもまっすぐな単層カーボンナノチューブを製造することができた。また、表1中に堆積物中の単層カーボンナノチューブの収量を示した。表中、陰極煤収量、あるいはチャンバー煤収量とは、それぞれ、陰極煤あるいはチャンバー煤中の全炭素量に対する単層カーボンナノチューブの重量割合である。また、「痕跡量」とは、痕跡程度(1重量%未満)で単層カーボンナノチューブが存在していたことを示している。

【0053】表1より、混合粉末中の重量比率および条件の調整によっては、全炭素中の単層カーボンナノチューブの割合が20～30重量%のものが得られることがわかった。

【0054】

【表1】

実施例No.	混合粉末中の重量比率		He圧力(Torr)	陰極煤収量	チャンバー煤収量
2	Ru:Pd:C 1:1:1		50	−	−
			600	1%	−
			1520	痕跡量	−
3	Rh:Pd:C 1:1:1		50	痕跡量	−
			600	10%	−
			1520	1%	−
4	Ru:Rh:C 1:1:1		50	1%	−
			600	1%,	痕跡量
			1520	1%	−
5	Ru:Pt:C 5:5:2		600	1%	痕跡量
6	Rh:Pt:C	9:1:2	600	20%	1%
		1:1:1	600	30%	10%
		1:9:2	600	20%	痕跡量
7	Pd:Pt:C 1:1:1		600	10%	痕跡量

【0055】

【発明の効果】本発明に係るカーボンナノチューブの製造方法によれば、気相成長時の触媒として非磁性遷移金属を用いることにより、コイル状に巻くことなく、まっすぐに成長した単層カーボンナノチューブを高収率で得ることができる。しかも、得られた単層カーボンナノチューブは、その直径が小さく、かつその分布も狭く、種々の特性に優れる。また、反応容器内の圧力を制御することにより、単層カーボンナノチューブの直径や分布を調節することが容易である。

【0056】さらに、非磁性遷移金属元素は磁性を持たないので、単層カーボンナノチューブの磁性特性が失われることがなく、製品特性に影響しない。このため、様々な用途に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1において圧力600Torrの場合に得られた単層カーボンナノチューブのTEMによる顕微鏡写真である。

【図2】 実施例1において圧力600Torrの場合に得られた陰極煤のラマン散乱スペクトルを示した図である。

【図3】 実施例1において圧力600Torrの場合に得られた単層カーボンナノチューブの直径の分布を示したグラフである。

【図4】 実施例1において圧力50Torrの場合に得られた単層カーボンナノチューブの直径の分布を示したグラフである。

【図5】 実施例1において圧力600Torrの場合に得られた単層カーボンナノチューブの直径の分布を示すラマン散乱スペクトルである。

【図6】 実施例1において使用したカーボンナノチューブ製造装置の側断面図である。

【符号の説明】

1 反応容器

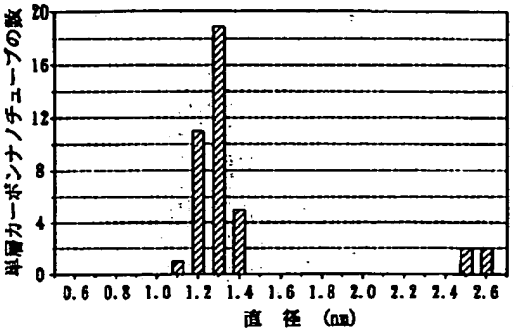
8 陰極

10 陽極

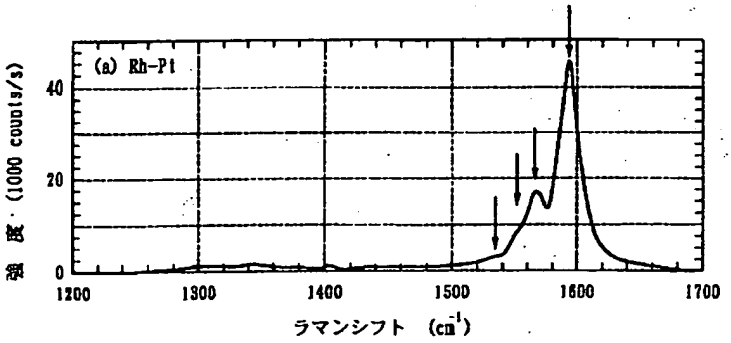
【図1】



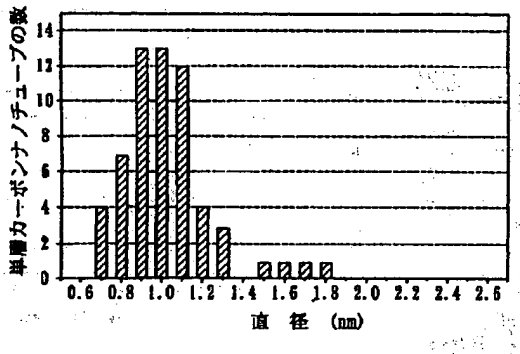
【図3】


単層カーボンナノチューブの数
20
16
12
8
4
0
0.6 0.8 1.0 1.2 1.4 1.6 1.8 2.0 2.2 2.4 2.6
直 径 (nm)

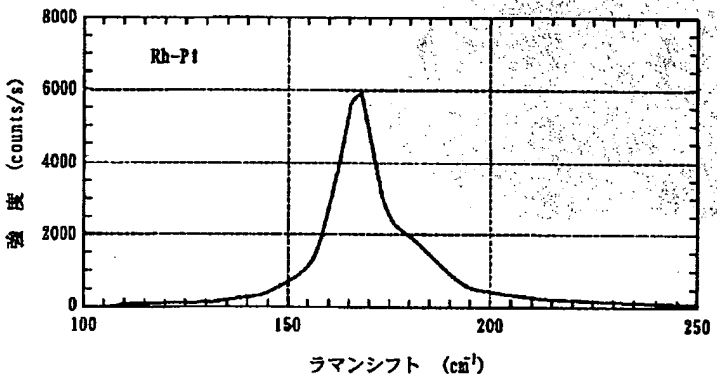
【図2】


(a) Rh-Pt
強 度 (1000 counts/s)
40
20
0
1200
1300
1400
1500
1600
1700
ラマンシフト (cm⁻¹)

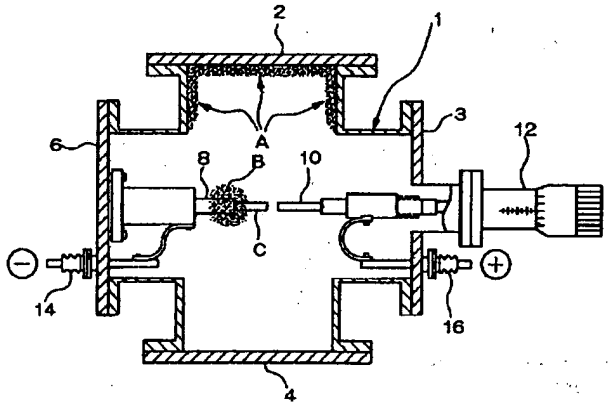
【図4】


単層カーボンナノチューブの数
0
2
4
6
8
10
12
14
0.6 0.8 1.0 1.2 1.4 1.6 1.8 2.0 2.2 2.4 2.6
直 径 (nm)

【図5】


Rh-Pt
強 度 (counts/s)
0
2000
4000
6000
8000
100
150
200
250
ラマンシフト (cm-1)

【図6】


1
2
3
4
6
8
10
12
14
16
A
B
C

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	識別記号	FI	テーマコード(参考)
D01F 9/127		D01F 9/127	

THIS PAGE BLANK (USPTO)